

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002328228
PUBLICATION DATE : 15-11-02

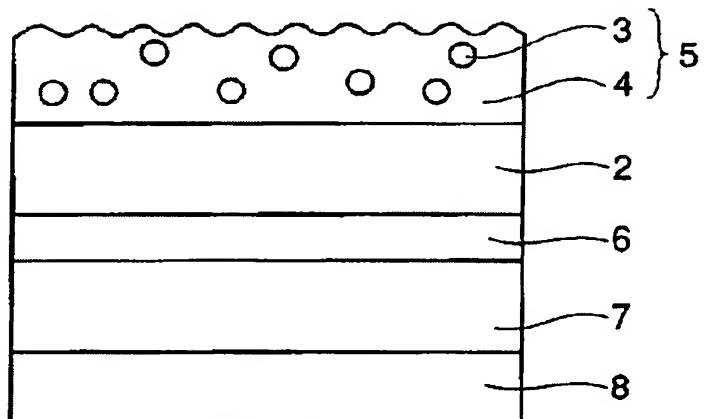
APPLICATION DATE : 27-04-01
APPLICATION NUMBER : 2001132547

APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : KAWANISHI HIROYUKI;

INT.CL. : G02B 5/30 G02B 5/02 G02F 1/1335

TITLE : POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING THE SAME



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polarizing plate affording a liquid crystal display device which has an enlarged viewing angle (especially an enlarged downward viewing angle) without increasing thickness of a liquid crystal panel and which hardly causes lowering of contrast, gray scale reversal or black-and-white reversal, variation of hue and so on due to variation of the viewing angle by using an optically anisotropic layer consisting of a light scattering layer, a polarizer and a liquid crystalline compound and to provide the liquid crystal display device using the polarizing plate.

SOLUTION: The polarizing plate is provided with the optically anisotropic layer consisting of the polarizer and the liquid crystalline compound as a component layer and furthermore the light scattering layer comprising a translucent resin having a translucent diffusion agent with a refractive index different from that of the resin dispersed therein. In addition, the liquid crystal display device is provided with the polarizing plate disposed therefor.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-328228

(P2002-328228A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002.11.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-71-ト [*] (参考)
G 02 B	5/30	G 02 B	2 H 0 4 2
	5/02		B 2 H 0 4 9
			C 2 H 0 9 1
G 02 F	1/1335	5 1 0	G 02 F 1/1335 5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L. (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-132547(P2001-132547)

(22) 出願日 平成13年4月27日 (2001.4.27)

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 川西 弘之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

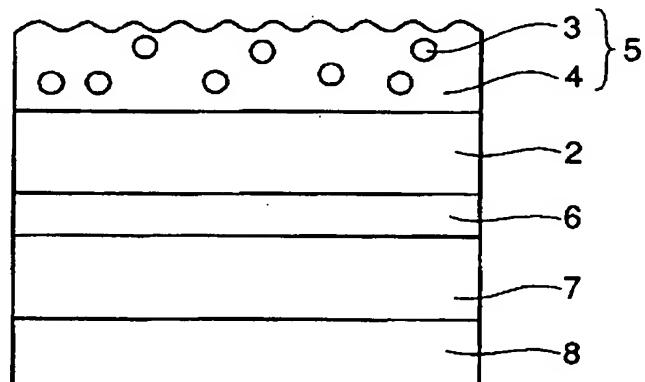
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 偏光板およびそれを用いた液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】光散乱層、偏光子および液晶性化合物からなる光学異方性層を用い、液晶パネルの厚みを厚くすることなく、視野角（特に下方向視野角）が拡大し、視角変化によるコントラスト低下、階調または黑白反転、および色相変化等がほとんど発生することがない液晶表示装置を与え得る偏光板、ならびにこの偏光板を用いた液晶表示装置を提供する。

【解決手段】偏光子および液晶性化合物から成る光学異方性層を構成層として有し、さらに透光性樹脂に、該樹脂と屈折率が異なる透光性拡散剤が分散した光散乱層を有する偏光板、ならびにこの偏光板が配置された液晶表示装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 偏光子および液晶性化合物から成る光学異方性層を構成層として有する偏光板において、透光性樹脂に、該樹脂と屈折率が異なる透光性拡散剤が分散した光散乱層を有することを特徴とする偏光板。

【請求項2】 光散乱層の内部拡散による内部ヘイズ値 h_i が0～95であることを特徴とする請求項1に記載の偏光板。

【請求項3】 内部拡散による内部ヘイズ値 h_i が30～95であることを特徴とする請求項2に記載の偏光板。

【請求項4】 光散乱層の表面凹凸における表面ヘイズ値 h_s が0.5を越え30未満であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の偏光板。

【請求項5】 光散乱層の表面凹凸における表面ヘイズ値 h_s と光散乱層の内部拡散による内部ヘイズ値 h_i との和が30以上であることを特徴とする請求項4に記載の偏光板。

【請求項6】 光散乱層の表面凹凸の表面粗さ R_a が1.2μm以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の偏光板。

【請求項7】 光散乱層における透光性樹脂と透光性拡散剤との屈折率の差 Δn が0.01～0.8であり、透光性拡散剤の平均粒径 d が0.1～5μmであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の偏光板。

【請求項8】 液晶性化合物がディスコティック化合物である請求項1～7のいずれかに記載の偏光板。

【請求項9】 光学異方性層と偏光子の間及び偏光子と光散乱層の間にそれぞれ少なくとも1枚のセルロースアセテートフィルムを有することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の偏光板。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の偏光板の光学異方性層側を液晶セル面に配置したことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、光学異方性層を有する偏光板、およびそれを用いた液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に液晶表示装置は、偏光板と液晶セルから構成されている。現在主流であるTNモードTFT液晶表示装置においては、特開平8-50206号公報に記載のように光学補償フィルムを偏光板と液晶セルの間に挿入し、表示品位の高い液晶表示装置が実現されている。しかし、この方法によると液晶表示装置自体が厚くなる、等の問題点があった。特開平1-68940号公報には、偏光フィルムの片面に位相差板、他方の面上に保護フィルムを有する楕円偏光板を用いることで、液晶表示装置を厚くすることなく、正面コントラストを高くすることができるとの記載がある。ところが、この公報に記載の位相差フィルムは、熱等の歪みにより位相差

が発生しやすく、耐久性に問題のあることがわかった。

【0003】 歪みによる位相差発生の問題に対し、特開平7-191217号公報、およびに欧州特許0911656A2号明細書には、透明支持体上にディスコティック化合物からなる光学異方性層を塗設した光学補償フィルムを直接偏光板の保護フィルムとして用いることで液晶表示装置を厚くすることなく、上述の耐久性に問題を解決した。ところが、上記液晶表示装置はパネルの下方向の階調反転が生じるという問題が残っていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、光散乱層、偏光子および液晶性化合物からなる光学異方性層を用い、液晶パネルの厚みを厚くすることなく、視野角（特に下方向視野角）が拡大し、視角変化によるコントラスト低下、階調または黑白反転、および色相変化等がほとんど発生することがない液晶表示装置を与える偏光板を提供することにある。本発明の他の目的は、上記性能に優れた偏光板を備えた液晶表示装置を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、下記構成の偏光版およびの液晶表示装置により達成される。

1. 偏光子および液晶性化合物から成る光学異方性層を構成層として有する偏光板において、透光性樹脂に、該樹脂と屈折率が異なる透光性拡散剤が分散した光散乱層を有することを特徴とする偏光板。
2. 光散乱層の内部拡散による内部ヘイズ値 h_i が0～95であることを特徴とする上記1に記載の偏光板。
3. 内部拡散による内部ヘイズ値 h_i が30～95であることを特徴とする上記2に記載の偏光板。
4. 光散乱層の表面凹凸における表面ヘイズ値 h_s が0.5を越え30未満であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の偏光板。
5. 光散乱層の表面凹凸における表面ヘイズ値 h_s と光散乱層の内部拡散による内部ヘイズ値 h_i との和が30以上であることを特徴とする上記4に記載の偏光板。
6. 光散乱層の表面凹凸の表面粗さ R_a が1.2μm以下であることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の偏光板。
7. 光散乱層における透光性樹脂と透光性拡散剤との屈折率の差 Δn が0.01～0.8であり、透光性拡散剤の平均粒径 d が0.1～5μmであることを特徴とする上記1～6のいずれかに記載の偏光板。
8. 液晶性化合物がディスコティック化合物である上記1～7のいずれかに記載の偏光板。
9. 光学異方性層と偏光子の間及び偏光子と光散乱層の間にそれぞれ少なくとも1枚のセルロースアセテートフィルムを有することを特徴とする上記1～8のいずれかに記載の偏光板。
10. 上記1～9のいずれかに記載の偏光板の光学異方

性層側を液晶セル面に配置したことを特徴とする液晶表示装置。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。本発明の偏光板は、偏光子および液晶性化合物から成る光学異方性層を構成層とする。そして本発明の偏光板は、透光性樹脂に、該樹脂とは屈折率が異なる透光性拡散剤が分散した光散乱層をさらに有する。本発明の好ましい偏光板の層構成の概略断面図を図1に模式的に示した。透明基材フィルム2の一方の面(図において上面)に、光散乱層5が積層され、透明基材フィルム2の反対面(図においては下面)に、偏光子6、透明基材フィルム7及び光学異方性層8が積層されている。なお、本発明の偏光板の層構成は、図1に示されているものに制限されず、多くのバリエーションがあることは勿論のことである。以下、図1に基づいて本発明の偏光板を構成する各層について説明する。

【0007】[光散乱層]本発明の偏光板に設けられる光散乱層5は、光を拡散させ以下に示す光学異方性層と組み合わせることで液晶ディスプレイの下方向の視野角を拡大させるための層である。光散乱層5としては、上記したように、透光性樹脂に、該樹脂と屈折率が異なる透光性拡散剤が分散した光散乱層5であり、いわゆる内部光散乱層である。このような構成であれば内部に屈折率分布を有していてもよい。このような光散乱層6は、例えば特開平11-305010号公報等に記載がある。本発明の偏光板に内部散乱層を用いる方法について具体的に記載する。

【0008】光散乱層5の内部ヘイズ値 h_i は、好ましくは0~95であり、これにより液晶表示装置の下方視野角を改善することができ、かつ面ギラを低下させることができる。ここで、面ギラとは、いわゆるシンチレーションであり、キラキラ光る輝きが発生する現象をいう。光散乱層5の表面のヘイズ値 h_s は、低いほど表示のボケを小さくして明瞭なディスプレイ表示を得ることができるが、ヘイズ値が低すぎると映り込み及び面ギラ発生する。反対に、高すぎると白っぽくなり(白化:黒濃度低下)。表面ヘイズ値 h_s は、0.5以上30未満が好ましく、7~20が更に好ましく、7~15が最も好ましい。また、表面ヘイズ値 h_s を最適にしても内部ヘイズ値 h_i が低いと面ギラが発生し易い。面ギラの発生を低下させる観点から、光散乱層5の内部ヘイズ値 h_i はより好ましくは30~95、更に好ましくは35~90である。

【0009】さらに、本発明の偏光板では、光散乱層5における表面ヘイズ値 h_s と内部ヘイズ値 h_i との和が30以上となるように光散乱層5を形成することにより、面ギラ発生の抑制の点で、更に大きな効果を得ることができる。

【0010】表面ヘイズ値 h_s は、通常、光散乱層5中

に含有する微粒子により樹脂層表面に適度な凹凸を設けることにより所望の値とることができ、これが好ましい形態である。

【0011】また、透明基材フィルム2に対して、透光性拡散剤3と透光性樹脂4との混合物の塗布液を塗布し、形成された塗布層の上に、表面に表面粗さRaが1.2μm以下の微細な凹凸を有する賦型フィルムを、該表面が前記塗布層に接するように積層し、透光性樹脂4が電子線あるいは紫外線硬化型樹脂の場合は、電子線あるいは紫外線を賦型フィルムを介して照射して硬化し、一方透光性樹脂4が溶剤乾燥型樹脂の場合は、加熱、乾燥した後、賦型フィルムを硬化した光散乱層5から剥離することによっても、光散乱層表面に凹凸が形成され、表面ヘイズ値 h_s を所望の値とことができる。即ち、このような方法で、散乱層5表面に、賦型フィルムに予め形成されている表面粗さRaが1.2μm以下の細かな凹凸が転写される。

【0012】内部ヘイズ値 h_i 、表面ヘイズ値 h_s およびこれらの値の和を上記のようにするためには、散乱層5を構成する透光性樹脂4の屈折率と透光性拡散剤3の屈折率の差 Δn が0.01~0.8であり、かつ拡散剤の平均粒径dが0.1~5μmであることが好ましい。

【0013】屈折率差 Δn が0.01未満であると、散乱層5における光拡散性を発現するには非常に多くの拡散剤を透光性樹脂中に含有させなければならず、このようにすると散乱層5の透明基材フィルム2への接着性及び塗工適性が悪化する。また、 Δn が0.8よりも大きい場合は、透光性樹脂4中の透光性拡散剤3の含有量が少なくなり、均一で適度な凹凸を持つ散乱層5が得られず、いずれにせよ好ましくない。透光性拡散剤3の平均粒径dが0.1μm未満である場合、透光性拡散剤3の透光性樹脂4中への分散が困難となり、凝集が生じて均一で適度な表面凹凸を持つ散乱層18を形成することができず、好ましくない。また、dが5μmを越える場合、散乱層5の内部における拡散効果が減少するため内部ヘイズ値が低下し面ギラが発生し、更に膜厚が厚くなるため透光性樹脂4の製造過程における硬化収縮が増大し、割れやカールを生じる等のトラブルが発生し、好ましくない。

【0014】内部ヘイズ値 h_i 、表面ヘイズ値 h_s およびこれらの値の和を上記のように調整する方法としては、例えば、透光性拡散剤3と透光性樹脂4との比であるフィラー(P)/バインダー(V)比を調整する方法、P、Vの屈折率差を調整する方法、溶剤の種類を調整する方法等が挙げられる。

【0015】散乱層5を構成する透光性樹脂4としては、主として紫外線・電子線によって硬化する樹脂、即ち、電離放射線硬化型樹脂、電離放射線硬化型樹脂に熱可塑性樹脂と溶剤を混合したもの、熱硬化型樹脂の3種類が使用される。ここで、電離放射線硬化型樹脂、電離

放射線硬化型樹脂および熱硬化型樹脂は、被膜形成成分としての硬化前のモノマー、オリゴマー状の化合物、あるいはプレポリマーを含有する樹脂組成物を意味している。

【0016】電離放射線硬化型樹脂の被膜形成成分は、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アルリレート等のオリゴマーまたはプレポリマー；及び反応性希釈剤としてエチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロイドン等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、ポリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレンジリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等を比較的多量に含有するものが使用できる。

【0017】更に、上記電離放射線硬化型樹脂を紫外線硬化型樹脂とするには、この中に光重合開始剤としてアセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチュウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、ポリ-n-ブチルホソフィン等を混合すればよい。特に本発明では、オリゴマーとしてウレタンアクリレート、モノマーとしてジペンタエリストリールヘキサ(メタ)アクリレート等を混合するのが好ましい。

【0018】更に、散乱層5を形成するための透光性樹脂4として、上記した電離放射線硬化型樹脂に溶剤乾燥型樹脂が含有されていてもよい。溶剤乾燥型樹脂には、主として熱可塑性樹脂が用いられる。電離放射線硬化型樹脂に添加する溶剤乾燥型熱可塑性樹脂の種類は特に制限されないが、透明基材フィルム2として後述するTAC等のセルロース系樹脂を用いるときには、電離放射線硬化型樹脂に含有される溶剤乾燥型樹脂には、二トロセルロース、アセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、エチルヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系樹脂が塗膜の密着性及び透明性の点で有利である。

【0019】その理由は、例えば上記のセルロース系樹脂に溶媒として好ましいトルエンを使用した場合に、透明基材フィルム2であるポリアセチルセルロースの非溶解性の溶剤であるトルエンを用いるにも拘らず、透明基

材フィルム2にこの溶剤乾燥型樹脂を含む塗料の塗布を行っても、透明基材フィルム2と塗膜樹脂との密着性を良好にすことができ、しかもこのトルエンは、透明基材フィルムであるポリアセチルセルロースを溶解しないので、該透明基材フィルム2表面は白化せず、透明性が保たれるという利点があるからである。

【0020】更に、次のように、電離放射線硬化型樹脂に溶剤乾燥型樹脂を含ませる利点がある。電離放射線硬化型樹脂をメタリングロールを有するロールコーナーで透明基材フィルム2に塗布する場合、メタリングロール表面の液状残留樹脂膜が流動して経時で筋やムラ等になり、これらが塗布面に再転移して塗布面に筋やムラ等の欠点を生じるが、上記のように電離放射線硬化型樹脂組成物に溶剤乾燥型樹脂を含ませると、このような塗布面の塗膜欠陥を防ぐことができる。

【0021】上記のような電離放射線硬化型樹脂の硬化方法としては、前記電離放射線硬化型樹脂硬化方法は通常の硬化方法、即ち、電子線又は紫外線の照射によって硬化することができる。具体的には、数十KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0022】電離放射線硬化型樹脂に混合される熱可塑性樹脂としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラニン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、ケイ素樹脂、ポリシロキサン樹脂等が使用され、これらの樹脂に必要に応じて架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤、溶剤、粘度調整剤等を加えて使用する。

【0023】散乱層5に含有させる透光性拡散剤3としては、プラスチックビーズが好適であり、特に透明度が高く、透光性樹脂4との屈折率差が前述のような数値になるものが好ましい。プラスチックビーズとしては、スチレンビーズ(屈折率1.59)、メラミンビーズ(屈折率1.57)、アクリルビーズ(屈折率1.49)、アクリルースチレンビーズ(屈折率1.54)、ポリカーボネートビーズ、ポリエチレンビーズ、塩ビビーズ等が用いられる。これらのプラスチックビーズの粒径は、前述のように0.1~5μmのものを適宜選択して用いる。上記プラスチックビーズのうち、スチレンビーズが特に好ましく用いられる。

【0024】上記のような有機フィラーとしての透光性拡散剤3を添加した場合には、硬化前の樹脂中で有機フィラーが沈降し易いので、沈降防止のためにシリカ等の無機フィラーを添加してもよい。なお、無機フィラーは添加すればする程有機フィラーの沈降防止に有効であるが、塗膜の透明性に悪影響を与える。従って、好ましく

は、粒径0.5μm以下の無機フィラーを、透光性樹脂4に対して塗膜の透明性を損なわない程度に、0.1質量%未満程度含ませると沈降を防止することができる。有機フィラーの沈降防止のための沈降防止剤である無機フィラーを添加しない場合は、透明基材フィルム2への塗布時に有機フィラーが底に沈殿しているので、よく搔き混ぜて均一にして使用すればよい。

【0025】ここで、一般に、電離放射線硬化型樹脂の硬化樹脂の屈折率は約1.5で、ガラスと同程度であるが、透光性拡散剤3の屈折率との比較において、用いる硬化樹脂の屈折率が低い場合には、透光性樹脂4に、屈折率の高い微粒子であるTiO₂（屈折率：2.3～2.7）、Y₂O₃（屈折率：1.87）、La₂O₃（屈折率：1.95）、ZrO₂（屈折率：2.05）、Al₂O₃（屈折率：1.63）等を塗膜の拡散性を保持できる程度に加えて、屈折率を上げて調整することができる。

【0026】光散乱層5が形成される透明基材フィルム2の素材としては、透明樹脂フィルム、透明樹脂板、透明樹脂シートや透明ガラスが挙げられる。透明樹脂フィルムとしては、トリアセテートセルロース（TAC）フィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ジアセチルセルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、ポリメチルベンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、（メタ）アクリルロニトリルフィルム等が使用できる。また、厚さは通常25～1000μm程度である。

【0027】本発明の偏光板を液晶表示装置に適用する場合、透明基材フィルム2には、複屈折がないTACが、散乱フィルムと偏光素子との積層を可能（後述）とし、更にその散乱フィルムを用いて表示品位の優れた表示装置を得ることができるので、特に好ましい。以上、光散乱層について説明した。次に、本発明の偏光板を構成する光学異方性層について説明する。

【0028】〔光学異方性層〕光学異方性層は液晶性化合物を含んでなる。

（液晶性化合物）本発明の偏光板に用いられる液晶性化合物はディスコティック化合物（ディスコティック液晶）が好ましく用いられる。ディスコティック液晶の例としては、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁（1981年）に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁（1985年）、Physics lett. A, 78巻、82頁（1990）に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Ch-

e m. 96巻、70頁（1984年）に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁（1985年）、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁（1994年）に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどを挙げることができる。ディスコティック液晶は、一般的にこれらを分子中心の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその直鎖として放射線状に置換された構造であり、液晶性を示す。ただし、分子自身が負の一軸性を有し、一定の配向を付与できるものであれば上記記載に限定されるものではない。

【0029】また、本発明において、液晶性化合物からなる光学異方性層の「液晶性化合物」は、本発明の偏光板を構成する光学異方性層において、液晶性である必要はなく、例えば、上記低分子ディスコティック液晶が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に熱、光等で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失って光学異方性層を形成していくてもよい。上記ディスコティック液晶の好ましい例は特開平8-50206号公報に記載されている。

【0030】本発明の偏光板を構成する光学異方性層は、好ましくはディスコティック構造を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であって、そしてディスコティック構造の面が、透明支持体面に対して傾き、且つ該ディスコティック構造の面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向に変化していることが好ましい。

【0031】上記ディスコティック構造の面の角度（傾斜角）は、一般に、光学異方層の深さ方向でかつ光学異方層の底面からの距離の増加と共に増加または減少している。上記傾斜角は、距離の増加と共に増加することが好ましい。更に、傾斜角の変化としては、連続的増加、連続的減少、間欠的増加、間欠的減少、連続的増加と連続的減少を含む変化、及び増加及び減少を含む間欠的変化等を挙げることができる。間欠的変化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。傾斜角は、変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していることが好ましい。更に、傾斜角は全体として増加していることが好ましく、特に連続的に変化することが好ましい。

【0032】上記光学異方層は、一般にディスコティック化合物及び他の化合物を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱し、その後配向状態（ディスコティックネマチック相）を維持して冷却することにより得られる。あるいは、上記光学異方層は、ディスコティック化合物及び他の化合物（更に、例えば重合性モノマー、光重合開始剤）を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に

塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱したのち重合させ(UV光の照射等により)、さらに冷却することにより得られる。本発明に用いるディスコティック液晶性化合物のディスコティックネマチック液晶相-固相転移温度としては、70~300°Cが好ましく、特に70~170°Cが好ましい。

【0033】光学異方性層の透明基材フィルム7側のディスコティック構造の傾斜角は、一般にディスコティック化合物あるいは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法の選択することにより、調整することができる。また、反対面側(空気側)のディスコティック構造の傾斜角は、一般にディスコティック化合物あるいはディスコティック化合物とともに使用する他の化合物(例、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー及びポリマー)を選択することにより調整することができる。更に、傾斜角の変化の程度も上記選択により調整することができる。

【0034】上記可塑剤、界面活性剤及び重合性モノマーとしては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物の傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しない限り、どのような化合物も使用することができる。これらの中で、重合性モノマー(例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有する化合物)が好ましい。上記化合物は、ディスコティック化合物に対して一般に1~50質量%(好ましくは5~30質量%)の量にて使用される。

【0035】ディスコティック化合物とともに使用される上記ポリマーとしては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物に傾斜角の変化を与えられる限り、どのようなポリマーでも使用することができる。ポリマー例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロビルセルロース及びセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。上記ポリマーは、液晶性ディスコティック化合物の配向を阻害しないように、ディスコティック化合物に対して一般に0.1~10質量%(好ましくは0.1~8質量%、特に好ましくは0.1~5質量%)の量で使用される。

【0036】本発明で用いられる液晶性化合物からなる光学異方性層は、透明基材フィルム7としてのセルロースアセテートフィルム、その上に設けられた配向膜の上に配置される。配向膜は架橋されたポリマーからなるラビング処理された膜である。本発明で用いられる配向膜の好ましい例としては、図1に示した構成や特開平9-152509号公報に記載の配向膜が挙げられる。

【0037】(透明基材フィルム)上記透明基材フィルム7としてのセルロースアセテートフィルムとしては、

酢化度が59.0~61.5%であるセルロースアセテートが好ましい。酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM:D-817-91(セルロースアセテート等の試験法)におけるアセチル化度の測定および計算に従う。セルロースアセテートの粘度平均重合度(DP)は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、上記セルロースアセテートは、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる M_w/M_n (M_w は質量平均分子量、 M_n は数平均分子量)の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な M_w/M_n の値としては、1.0~1.7であることが好ましく、1.3~1.65であることがさらに好ましく、1.4~1.6であることが最も好ましい。

【0038】一般に、セルロースアセテートの2,3,6の水酸基は全体の置換度の1/3づつに均等に分配されるわけではなく、6位水酸基の置換度が小さくなる傾向がある。本発明ではセルロースアセテートの6位水酸基の置換度が、2,3位に比べて多いセルロースアセテートを用いることもできる。上記セルロースアセテートの場合、6位水酸基が多いときは、全体の置換度に対して6位の水酸基が32%以上アセチル基で置換されていることが好ましく、更には33%以上、特に34%以上であることが好ましい。さらにセルロースアセテートの6位アセチル基の置換度が0.88以上であることが好ましい。セルロースアセテートとして、特開平11-5851号公報記載の段落0043~0044の実施例

【合成例1】、0048~0049の【合成例2】、0051~0052の【合成例3】の方法で得られたセルロースアセテートを用いることができる。

【0039】セルロースアセテートフィルムのレターデーションを調整するため、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレターデーション上昇剤として使用することができる。

【0040】芳香族化合物が有する芳香族環の数は、2~20であることが好ましく、2~12であることがより好ましく、2~8であることがさらに好ましく、2~6であることが最も好ましい。二つの芳香族環の結合関係は、(a) 締合環を形成する場合、(b) 単結合で直結する場合および(c) 連結基を介して結合する場合に分類できる(芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。結合関係は、(a)~(c)のいずれでもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族炭化水素環は、6員環(すなわち、ベンゼン環)であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸

素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。

【0041】上記芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が好ましく、ベンゼン環および1, 3, 5-トリアジン環がさらに好ましい。芳香族化合物は、少なくとも一つの1, 3, 5-トリアジン環を有することが特に好ましい。このようなレターデーション上昇剤は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.01～20質量部の範囲で、好ましくは0.05～1.5質量部の範囲で、より好ましくは0.1～1.0質量部の範囲で使用される。二種類以上のレターデーション上昇剤を併用してもよい。レターデーション上昇剤の具体例としては、特開2000-111914号公報、同2000-275434号公報、PCT/JP00/02619号明細書に記載の化合物が挙げられる。

【0042】以上述べたセルロースアセテートフィルムの製造方法について説明する。上記セルロースアセートフィルムは、ソルベントキャスト法によりを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースアセテートを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを製造する。有機溶媒は、炭素原子数が3～12のエーテル、炭素原子数が3～12のケトン、炭素原子数が3～12のエステルおよび炭素原子数が1～6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、-O-、-CO-および-COO-）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0043】炭素原子数が3～12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3～12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンが含まれる。炭素原子数が3～12

のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25～75モル%であることが好ましく、30～70モル%であることがより好ましく、35～65モル%であることがさらに好ましく、40～60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0044】一般的な方法でセルロースアセテート溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。セルロースアセテートの量は、得られる溶液中に10～40質量%含まれるように調整する。セルロースアセテートの量は、10～30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温（0～40℃）でセルロースアセテートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアセテートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60～200℃であり、さらに好ましくは80～110℃である。

【0045】各成分は予め粗混合してから容器に入れてよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端に

は、容器の壁の液膜を更新するため、搔取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0046】冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアセテートを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを攪拌しながら徐々に添加する。セルロースアセテートの量は、この混合物中に10～40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアセテートの量は、10～30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0047】次に、混合物を-100～-10°C（好ましくは-80～-10°C、さらに好ましくは-50～-20°C、最も好ましくは-50～-30°C）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75°C）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30～-20°C）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアセテートと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、4°C/分以上であることが好ましく、8°C/分以上であることがさらに好ましく、12°C/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000°C/秒が理論的な上限であり、1000°C/秒が技術的な上限であり、そして100°C/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却開始から最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0048】さらに、これを0～200°C（好ましくは0～150°C、さらに好ましくは0～120°C、最も好ましくは0～50°C）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよいし、温浴中で加温してもよい。加温速度は、4°C/分以上であることが好ましく、8°C/分以上であることがさらに好ましく、12°C/分以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、10000°C/秒が理論的な上限であり、1000°C/秒が技術的な上限であり、そして100°C/秒が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不充分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の

外観を観察するだけで判断することができる。

【0049】冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加压し、加温時の減压すると、溶解時間を短縮することができる。加压および減压を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、33°C近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10°C程度の温度で保する必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

【0050】調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造する。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固体分量が1.8～35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。ドープは、表面温度が10°C以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160°Cまで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためにには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

【0051】調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）を用いて2層以上の流延でフィルム化することもできる。この場合、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを作製することが好ましい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固体分量が10～40%となるように濃度を調整することが好ましい。

い。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。

【0052】2層以上の複数のセルロースアセテート液を流延する場合、複数のセルロースアセテート溶液を流延することが可能で、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアセテートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号、特開平1-122419号、特開平11-198285号などの公報に記載の方法が適用できる。また、2つの流延口からセルロースアセテート溶液を流延することによってもフィルム化することでもよく、例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、特開平6-134933号、に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号に記載の高粘度セルロースアセテート溶液の流れを低粘度のセルロースアセテート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアセテート溶液を同時に押出すセルロースアセテートフィルム流延方法でもよい。

【0053】或いはまた2個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成型したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行なうことでより、フィルムを作製することでもよく、例えば特公昭44-20235号に記載されている方法である。流延するセルロースアセテート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアセテート溶液でもよく特に限定されない。複数のセルロースアセテート層に機能を持たせるために、その機能に応じたセルロースアセテート溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。さらにセルロースアセテート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層など）を同時に流延することも実施しうる。

【0054】従来の単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアセテート溶液を押出すことが必要であり、その場合セルロースアセテート溶液の安定性が悪くて固体物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良であったりして問題となることが多かった。この解決として、複数のセルロースアセテート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に支持体上に押出すことができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアセテート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。

【0055】セルロースアセテートフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルfosfate

ート(TPP)およびトリクレジルホスフェート(T C P)が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート(D M P)、ジエチルフタレート(D E P)、ジブチルフタレート(D B P)、ジオクチルフタレート(D O P)、ジフェニルフタレート(D P P)およびジエチルヘキシルフタレート(D E H P)が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-Aセチルクエン酸トリエチル(O A C T E)およびO-Aセチルクエン酸トリブチル(O A C T B)が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤(D M P 、 D E P 、 D B P 、 D O P 、 D P P 、 D E H P)が好ましく用いられる。D E P およびD P P が特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0. 1~25質量%であることが好ましく、1~20質量%であることがさらに好ましく、3~15質量%であることが最も好ましい。

【0056】セルロースアセテートフィルムには、劣化防止剤（例、酸化防止剤、過酸化物分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン）を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液（ドープ）の0. 01~1質量%であることが好ましく、0. 01~0. 2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0. 01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（滲み出し）が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）、トリベンジルアミン（TBA）を挙げることができる。

【0057】セルロースアセテートフィルムの熱伝導性を向上させるために様々な高熱伝導性粒子を使用することができる。高熱伝導性粒子としては、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化マグネシウム、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭素、ダイヤモンド、金属等を挙げることができる。フィルムの透明性を損なわないために、透明な粒子を使用することが望ましい。高熱伝導性粒子のセルロースアセテートフィルムへの配合量は、セルロースアセテート100質量部に対して5~100質量部の範囲で充填するのがよい。配合量が5質量部未満であると熱伝導の向上が乏しく、また100質量部を超える充填は、生産性の面で困難かつセルロースアセテートフィルムが脆いものになってしまふ。高熱伝導性粒子の平

均粒径は0.05~80μm、好ましくは0.1~10μmが好ましい。球状の粒子を用いてもよいし、針状の粒子を用いてもよい。

【0058】セルロースアセテートフィルムは、吸湿膨張を低減するために、延伸処理されることが好ましい。延伸することにより、延伸方向の吸湿膨張が低減できるので、面内すべての方向で歪みを低減するために二軸延伸することが更に好ましい。二軸延伸には、同時二軸延伸法と逐次二軸延伸法があるが、連続製造の観点から逐次二軸延伸方法が好ましく、ドープを流延した後、バンドもしくはドラムより剥き取り、幅方向（長手方向）に延伸した後、長手方向（幅方向）に延伸される。

【0059】幅方向に延伸する方法は、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、同11-48271号などの各公報に記載されている。フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。フィルムは、乾燥中の処理で延伸することができ、特に溶媒が残存する場合は有効である。長手方向の延伸の場合、例えば、フィルムの搬送ローラーの速度を調節して、フィルムの剥き取り速度よりもフィルムの巻き取り速度の方を速くするとフィルムは延伸される。幅方向の延伸の場合、フィルムの巾をテンターで保持しながら搬送して、テンターの巾を徐々に広げることによってもフィルムを延伸できる。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸すること（好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸）もできる。フィルムの延伸倍率（元の長さに対する延伸による増加分の比率）は、5~50%が好ましく、さらに好ましくは10~40%、最も好ましくは15~35%である。

【0060】これら流延から後乾燥までの工程は、空気雰囲気下でもよいし窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でもよい。本発明のセルロースアセテートフィルムの製造に係わる巻き取り機は一般的に使用されているものでよく、定テンション法、定トルク法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることができる。

【0061】吸湿膨張係数の測定方法について以下に示す。作製したポリマーフィルムから幅5mm、長さ20mmの試料を切り出し、片方の端を固定して25°C、20%RHの雰囲気下にぶら下げた。他方の端に0.5gの重りをぶら下げて、一定時間放置した。次に、一定温度のまま、温度を80%RHにして、長さの変形量を測定した。測定は同一試料につき10サンプルを行い、平均値を採用した。上記吸湿による寸度変化は、ポリマーフィルム中の自由体積を小さくすればよいことを見出した。該自由体積を大きく左右するのは、製膜時の残留溶剤量であり、少ない方が寸度変化は少ない。残留溶剤を減らすための一般的手法は、高温かつ長時間で乾燥する

ことであるが、あまり長時間であると、当然のことながら生産性が落ちるため、0.01~1質量%であることが好ましく、0.02~0.07質量%が更に好ましく、最も好ましいのは、0.03~0.05質量%である。上記残留溶剤量を制御することにより、光学補償能を有する偏光板を安価に高い生産性で製造することが可能となる。また、上記吸湿による寸度変化を小さくする方法として、疎水性を有する化合物を添加することが好ましい。疎水性を有する素材としては、分子中にアルキル基やフェニル基のような疎水基を有する素材であれば特に制限はないが、後述の可塑剤や劣化防止剤の中で該当する素材が特に好ましく用いられる。添加量は調整する溶液（ドープ）の0.01~10質量%が好ましく、0.1~5質量%がさらに好ましく、1~3質量%が最も好ましい。

【0062】セルロースアセテートフィルムは、表面処理を施すことが好ましい。具体的方法としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理または紫外線照射処理が挙げられる。また、特開平7-333433号公報に記載のように、下塗り層を設けることも好ましく利用される。フィルムの平面性を保持する観点から、これら処理においてセルロースアセテートフィルムの温度をTg以下、具体的には150°C以下とすることが好ましい。偏光板の透明保護膜として使用する場合、偏光膜との接着性の観点から、酸処理またはアルカリ処理、すなわちセルロースアセテートに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。表面エネルギーは55mN/m以上であることが好ましく、60mN/m以上75mN/m以下であることが更に好ましい。以下、アルカリ鹼化処理を例に、具体的に説明する。フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は0.1N~3.0Nであることが好ましく、0.5N~2.0Nであることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温~90°Cの範囲が好ましく、40°C~70°Cがさらに好ましい。固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」（リアライズ社 1989. 12. 10発行）に記載のように接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができる。本発明のセルロースアセテートフィルムの場合、接触角法を用いることが好ましい。具体的には、表面エネルギーが既知である2種の溶液をセルロースアセテートフィルムに滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出できる。

【0063】〔偏光子〕次に、本発明の偏光板を構成する偏光子について説明する。偏光子としては、ヨウ素系

偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン系偏光膜が挙げられる。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造することができる。

【0064】〔偏光板を構成するその他の層〕偏光板の偏光子には、その両側に二枚の透明保護膜を配置することができる。これらの保護膜の内、一つは光学異方性層との間に存在する透明基材フィルム7として好ましく用いられる上記したセルロースアセテートフィルムを兼ねることができ、他方の保護膜は光散乱層との間に存在する透明基材フィルム2として好ましく用いられるセルロースアセテートフィルムを兼ねることができる。保護膜であるセルロースアセテートフィルムの遅相軸と偏光子の透過軸とは、実質的に平行になるように配置する。偏光板の生産性には保護フィルムの透湿性が重要である。偏光子と保護フィルムは水系接着剤で貼り合わせられており、この接着剤溶剤は保護フィルムのなかを拡散することで乾燥されるからである。保護フィルムの透湿性が高ければ、高いほど乾燥は早くなり、生産性は向上するが、高くなりすぎると、液晶表示装置の使用環境（高温下）により、水分が偏光膜中に入ることで偏光能が低下する。保護フィルムの透湿性は、ポリマーフィルム（および重合性液晶化合物）の厚み、自由体積、親疎水性等により決定される。偏光板の保護フィルムの透湿性は、 $100 \sim 1000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs}$ であることが好ましく、 $300 \sim 700 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs}$ であることが更に好ましい。保護フィルムの厚みは、製膜の場合、リップ流量とラインスピード、あるいは、延伸、圧縮により調整することができる。使用する主素材により透湿性が異なるので、厚み調整により好ましい範囲にすることが可能である。保護フィルムの自由体積は、製膜の場合、乾燥温度と時間により調整することができる。この場合もまた、使用する主素材により透湿性が異なるので、自由体積調整により好ましい範囲にすることが可能である。保護フィルムの親疎水性は、添加剤により調整することができる。上記自由体積中に親水的添加剤を添加することで透湿性は高くなり、逆に疎水性添加剤を添加することで透湿性を低くすることができる。

【0065】〔液晶表示装置〕本発明の偏光板は、液晶表示装置、特に透過型液晶表示装置に有利に用いられる。透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。本発明の偏光板はその光学異方性層を液晶セル面側に配置して使用するこ

セルロースアセテート溶液組成

- ・酢化度60.9%のセルロースアセテート
- ・トリフェニルホスフェート（可塑剤）
- ・ビフェニルジフェニルホスフェート（可塑剤）
- ・メチレンクロライド（第1溶媒）
- ・メタノール（第2溶媒）

とが好ましい。液晶セルには種々のモードが存在する。STNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに $180^\circ \sim 270^\circ$ にねじれ配向している。また、TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに $60^\circ \sim 120^\circ$ にねじれ配向している。STNモード、およびTNモードの液晶セルは、黑白、およびカラー液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、（1）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625号公報記載）に加えて、（2）視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した（MVAモードの）液晶セル（SID97、Digest of tech. Papers（予稿集）28（1997）845記載）、（3）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード（n-ASMモード）の液晶セル（日本液晶討論会の予稿集58～59（1998）記載）および（4）SURVIVALモードの液晶セル（LCDインターナショナル98で発表）が含まれる。OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB（Optically Compensatory Bend）液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

【0066】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されて解釈されることはない。

【0067】実施例1

（セルロースアセテート溶液の調製）下記の成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0068】

100質量部
7.8質量部
3.9質量部
300質量部
54質量部

・ 1-ブタノール (第3溶媒)

【0069】別のミキシングタンクに、レターデーション上昇剤 (スミソルブTM165-F 住友化学製) 16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液475質量部に上記レターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.0質量部であった。作製したセルロースアセテートフィルム (CAF-1)

・セルローストリニアセテート (置換度2.82、粘度平均重合度320、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度 305 mPa·s、平均粒子径1.5 mmであって標準偏差0.5 mmである粉体)

・酢酸メチル	20質量部
・アセトン	58質量部
・メタノール	5質量部
・エタノール	5質量部
・ブタノール	5質量部
・可塑剤A (ジトリメチロールプロパンテトラアセテート)	1.2質量部
・可塑剤B (トリフェニルfosfate)	1.2質量部
・UV剤a : (2,4-ビース-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン	0.2質量部
・UV剤b : 2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール	0.2質量部
・UV剤c (2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール	0.2質量部
・C ₁₂ H ₂₅ OCH ₂ CH ₂ O-P(=O)-(OK) ₂ (剥離剤)	0.02質量部
・クエン酸 (剥離剤)	0.02質量部
・微粒子 (シリカ (粒径20 nm))、モース硬度 約7)	0.05質量部

【0071】なお、ここで使用したセルローストリニアセテートは、残存酢酸量が0.01質量%以下であり、Caが0.05質量%、Mgは0.007質量%であり、さらにFeは5 ppmであった。また6位アセチル基は0.95であり全アセチル中の32.2%であった。また、アセトン抽出分は11質量%、質量平均分子量と数平均分子量の比は0.5であり、分布の均一なものであった。また、イエローネスインデックスは0.3であり、ヘイズは0.08、透明度は93.5%であり、Tgは160°C、結晶化発熱量は6.2 J/gであった。

【0072】別のミキシングタンクに、レターデーション上昇剤 (スミソルブTM165-F 住友化学製) 16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート

- ・ゼラチン
- ・ホルムアルデヒド

11質量部

01)について、エリプソメーター (M-150、日本分光(株)製) を用いて、波長633 nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。Reは10 nmで、Rthは81 nmであった。

【0070】(セルロースアセテート溶液の調製) 下記の成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

20質量部
58質量部
5質量部
5質量部
5質量部
5質量部
可塑剤A (ジトリメチロールプロパンテトラアセテート) 1.2質量部
可塑剤B (トリフェニルfosfate) 1.2質量部
UV剤a : (2,4-ビース-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン 0.2質量部
UV剤b : 2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール 0.2質量部
UV剤c (2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール 0.2質量部
C ₁₂ H ₂₅ OCH ₂ CH ₂ O-P(=O)-(OK) ₂ (剥離剤) 0.02質量部
クエン酸 (剥離剤) 0.02質量部
微粒子 (シリカ (粒径20 nm))、モース硬度 約7) 0.05質量部

ート溶液475質量部に上記レターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.0質量部であった。作製したセルロースアセテートフィルム (CAF-02) について、エリプソメーター (M-150、日本分光(株)製) を用いて、波長633 nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。Reは10 nmで、Rthは81 nmであった。

【0073】(下塗り層の作製) 前記で作製したセルロースアセテートフィルム (CAF-01) に下記組成の塗布液を28 cc/m²塗布乾燥し、0.1 μmの下塗り層を塗設した。

0.542質量部
0.136質量部

・サリチル酸	0. 160 質量部
・アセトン	39. 1 質量部
・メタノール	15. 8 質量部
・メチレンクロライド	40. 6 質量部
・水	1. 2 質量部

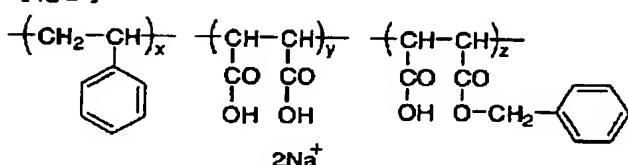
【0074】さらにその上に下記組成の塗布液を 7 c c / m² 塗布乾燥した。

・アニオン性下記共重合体 (x : y : z = 50 / 25 / 25)

・クエン酸モノエチルエステル	0. 079 質量部
・アセトン	1. 01 質量部
・メタノール	20 質量部
・水	87. 7 質量部
	4. 05 質量部

【0075】

【化1】



バック層塗布液組成物

・セルロースジアセテート (酢化度 55%)	0. 656 質量部
・シリカ系マット剤 (平均粒径 1 μm)	0. 065 質量部
・アセトン	67. 9 質量部
・メタノール	10. 4 質量部

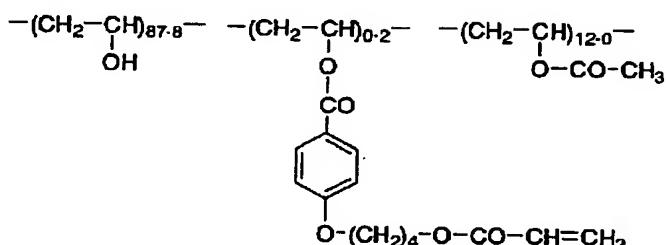
【0078】(配向膜層の作製) このセルロースアセテートフィルム (CAF-01) のゼラチン層上に、下記の組成の塗布液を #16 のワイヤーバーコーターで 28 m l / m² 塗布した。60°C の温風で 60 秒、さらに 9

配向膜塗布液組成

・下記構造の変性ポリビニルアルコール	8 質量部
・PVA 217 (クラレ製)	2 質量部
・水	371 質量部
・メタノール	119 質量部
・グルタルアルデヒド (架橋剤)	0. 5 質量部

【0080】

変性ポリビニルアルコール



【0081】(光学異方性層の形成) 配向膜上に、下記構造のディスコティック化合物 4.1. 01 g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート (V#360、大阪有機化学(株)製) 2. 03 g、ジペンタエリストールアクリレート (KYARADD PHA 日本化薬製) 2. 03 g、セルロースアセテート

【0076】さらに上記と反対側の層に下記組成の塗布液を 25 c c / m² 塗布乾燥し、バック層を設けた。

【0077】

0°C の温風で 150 秒乾燥した。次に、セルロースアセテートフィルム (CAF-01) の長手方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

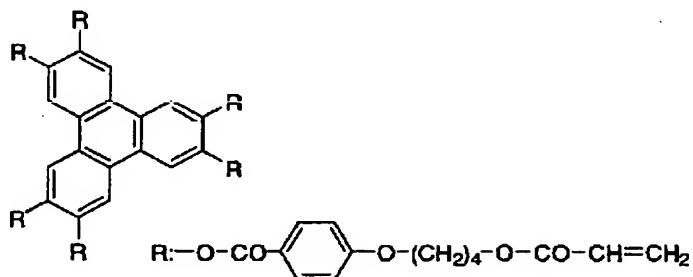
【0079】

【化2】

ブチレート (CAB551-0. 2、イーストマンケミカル社製) 0. 90 g、セルロースアセテートブチレート (CAB531-1、イーストマンケミカル社製) 0. 23 g、光重合開始剤 (イルガキュア-907、チバガイギー社製) 1. 35 g、増感剤 (カヤキュア-DET-X、日本化薬(株)製) 0. 45 g を、102 g の

メチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#4のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130°Cの恒温槽中で2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、80°Cの雰囲気下のもと、膜面温度が約100°Cの状態で120W/cm高圧水銀灯を用いて、0.4秒間UV照射しディスコティック化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光

ディスコティック液晶性化合物



【0083】(偏光板(Po1-A)の作製) 延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、上記で作成した液晶性化合物からなる光学異方性層のセルロースアセテートフィルム側を偏光膜の片側に、もう一方には市販のセルローストリニアセテートフィルム(フジタックTD80UF、富士写真フィルム(株)製)の貼合する側にケン化処理を行い、貼り合わせ、8

光散乱層塗布液Bの組成

・ PET A (製品名PET 30; 日本化薬)	3.04 g
・ 斯チレンビーズペースト (製品名SX-130; 総研化学)	1 g
・ 10% CAP (酢酸エチル希釈)	3.64 g
・ 溶剤 (トルエン、酢酸ブチル、イソブチルアルコール)	7.21 g
・ 光硬化開始剤 (商品名 酢酸イルガキュア651; チバガイギー)	0.11 g
・ P/V比	10/100

【0085】ここでPET Aはペンタエリスリトールトリアクリレート、CAPはセルロースアセテートプロピオネート、また10% CAPは、酢酸エチルで希釈した状態でポリマー含有率が10%ということである。また、DPHAはジペンタエリスリトールヘキサアクリレートであり、これを希釈するための溶剤MIBKは、メチルイソブチルケトンを示す。また、P/Vは、フィラー/バインダーの質量比率を表し、スチレンビーズペースト(商品名SX-130H)は、スチレンビーズとPET Aが4:6のペーストを意味し、ビーズ含有量は40質量%である。また内部ヘイズ値hiは7、表面ヘイ

光散乱層塗布液C

・ PET A (製品名PET 30; 日本化薬)	1.10 g
・ 斯チレンビーズペースト (製品名SX-130; 総研化学)	2 g
・ 10% CAP (酢酸エチル希釈)	3.64 g
・ 溶剤 (トルエン、酢酸ブチル、イソブチルアルコール)	7.21 g
・ 光硬化開始剤 (商品名 イルガキュア651; チバガイギー)	0.11 g

学異方性層を形成した。波長633 nmで測定した光学異方性層のReレターデーション値は48 nmであった。また、円盤面と第1透明支持体面との間の角度(傾斜角)は平均で42°であった。

【0082】

【化3】

0°Cで10分間乾燥させた。偏光膜の透過軸と前記で作製した光学異方性層の遅相軸とは平行になるように配置した。偏光膜の透過軸と市販のセルローストリニアセテートフィルムの遅相軸とは、直交するように配置した。このようにして偏光板(Po1-A)を作製した。

【0084】(偏光板(Po1-B)の作製) 光散乱層塗布液Bは下記条件で調製した。

ズ値hsは1.9であり、ビーズの平均粒径は3 μm、透光性樹脂の屈折率は1.57であった。上記光散乱層Bの材料を前項で作製した偏光板Po1-Aのセルローストリニアセテート(TD80UF)側上に塗布し、60°Cで1分間乾燥後、UV光(紫外線)を90 mJ照射してハーフキュアし、膜厚3~4 μm/m²の光散乱層Bを作成した。表面凹凸の表面粗さRaは1.0 μmであった。このようにして偏光板(Po1-B)を作製した。

【0086】(偏光板(Po1-C)の作製) 光散乱層塗布液Cは下記条件で行なった。

・ P/V比

【0087】内部ヘイズ値 h_i は4.0、表面ヘイズ値 h_s は1.3であり、ビーズの平均粒形は3μm、透光性樹脂の屈折率は1.57であった。上記光散乱層Bのかわりに光散乱層Cに置き換えた以外は同様にして偏光板(Po1-C)を作製した。表面凹凸の表面粗さRaは1.0μmであった。

【0088】実施例2

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(6E-A3、シャープ(株)製)に設けられている一对の偏光板を剥がし、代わりに上記偏光板Po1-Bまたは偏光板Po1-Cを観察者側に、偏光板Po1-Aをバックライト側に、光学異方性層が液晶セル側となるように粘着剤を介して、それぞれ一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、○モードとなるように配置し、本発明の液晶表示装置B、Cを作成した。

30/100

【0089】同様に、TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(6E-A3、シャープ(株)製)に設けられている一对の偏光板を剥がし、代わりに実施例1で作製した偏光板Po1-Aを、実施例1で作製したセルロースアセテートフィルム(CAF-01)が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、○モードとなるように配置し、比較の液晶表示装置Aを作成した。作製した液晶表示装置A、B、Cについて、測定機(EZ-Contrast 160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果を第1表に示す。

【0090】

【表1】

液晶表示装置	視野角 (コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲)			
	上	下	左	右
A(比較例)	80°	45°	80°	80°
B(本発明)	80°	55°	80°	80°
C(本発明)	80°	60°	80°	80°

(註) 黒側の階調反転:L1とL2との間の反転

【0091】表1に示される結果から、本発明の液晶表示装置は、視野角、特に下方向視野角が拡大していることが明かである。

【0092】

【発明の効果】本発明の偏光板を配置した液晶表示装置は、液晶パネルの厚みを厚くすることなく、視野角(特に下方向視野角)が拡大し、視角変化による、コントラスト低下、階調または黑白反転、および色相変化等がほとんど発生することがない。また、本発明の偏光板は耐久性に優れる。

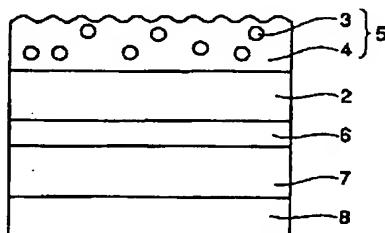
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好ましい偏光板の層構成を模式的に示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 2 透明基材フィルム
- 3 透光性拡散剤
- 4 透光性樹脂
- 6 偏光子
- 7 透明基材フィルム
- 8 光学異方性層

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H042 BA02 BA04 BA12 BA15 BA20
2H049 BA02 BA06 BA25 BA27 BA42
BB03 BB33 BB43 BB63 BC04
BC22
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z
FA31X FA31Z FB12 FD06
GA01 LA13 LA19